

MC 1 - Chimie et régiosélectivité en synthèse organique.

Lise Boutenègre & Raphaël Rullan

| Élément imposé – Solvolysé du chlorure de tertiobutyle

Table des matières

1 Régiosélectivité	2
2 Chimiosélectivité	4
3 Manipulation imposée : solvolysé du chlorure de tertiobutyle	5

1 Régiosélectivité

Manipulation 1 - Acylation de Friedel Craft



Figure 1 – Montage Friedel-Craft avec garde à sodium

Produits :

- anisole
- trichlorure d'aluminium anhydre
- chlorure d'isobutyryle
- Dichlorométhane

Réaction :

- Dans un tricol de 100 mL avec barreau aimanté introduire **5 mL** de dichlorométhane sec et introduire 2,20 g de chlorure d'aluminium anhydre.
- Au tricol, ajouter une ampoule de coulée isobare et un réfrigérant relié à une fiole de garde contenant 25 mL de soude (2 mol.L^{-1}).
- Dans l'ampoule à brome, placer 1,90 mL de **chlorure d'isobutyryle**. Ajouter goutte-à-goutte dans le ballon 0.5 à 1 min.
- Peser 1.63g d'anisole et mettre dans 3 mL de dichlorométhane et ajouter dans l'ampoule à brome.
- Additionner en goutte-à-goutte (5min).
- Chauffer au reflux pendant 10 min.

CCM :

- Couper le chauffage et refroidir le ballon dans un bain eau-glace.

- Réaliser une micro-extraction : 1 mL d'une solution de chlorure d'ammonium et 1 mL d'éther. Prélever 0.1 mL du milieu réactionnel. Secouer vigoureusement. Prélever.
- Réalisation d'une CCM : 90 :10 (pentane/éther)
- Si anisole, alors chauffer à reflux 5 min.

Lavage :

- Mettre 15 mL d'acide chlorydrique et 30 mL de glace dans un erlenmeyer de 100 mL. Ajouter petit à petit le contenu du ballon.
- Dans une ampoule à décanter de 100 mL ajouter le contenu de l'erlenmeyer.
- Récupérer la phase organique. Extraire la phase aqueuse avec 15 mL de dichlorométhane.
- Laver les phases organiques avec 2x10 mL d'eau, 2x10 mL de soude (milieu alcalin) et 1x15 mL de chlorure de sodium.
- Sécher sur sulfate de magnésium anhydre et évaporer le solvant.

Caractérisation :

- CCM (micro-extraction + fin ?)
- IR
- RMN ?
- Indice de réfraction (référence = 1.533).

2 Chimiosélectivité

Manipulation 2 - Réduction de la 4-nitroacétophénone (par l'Etain)

Produits :

- 4-nitroacétophénone – 1 g
- Etain en poudre – 2 g
- HCl à 10% – 20 mL

Protocole :

- Dans un ballon mélanger la 4-nitroacétophénone, l'étain et le HCl et le porter au reflux pendant 45 min.
- Contrôler l'avancement de la réaction grâce à une CCM avec un éluant 80/20 éther de pétrole/acétate d'éthyle. Pour réaliser la CCM procéder à une micro-extraction avec de l'eau et de l'acétate d'éthyle.
- Laisser refroidir le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée.
- Ajouter au milieu 15 mL de soude à 40% sous agitation.
- Essorer le solide obtenu et le laver à l'eau froide.
- Dissoudre le composé dans le minimum d'eau chaude possible et procéder à une recristallisation.
- Procéder de nouveau à l'essorage et au lavage.
- Dissoudre le solide dans l'acétone et filtrer sur célite.
- Verser le filtrat dans un ballon et évaporer sous pression réduite.

Manipulation 2 bis - Réduction de la 4-nitroacétophénone (par NaBH_4)

Produits :

- NaBH_4
- EtOH absolu

Mode opératoire :

- Dans un ballon monocol de 100 ml, dissoudre 2.20 g de nitroacétophénone dans 30 mL d'éthanol absolu.
- Refroidir la solution avec un bain eau-glace. On observe la formation d'une fine suspension.
- Ajouter 0.60 g de NaBH_4 par petites portions. Contrôler l'emballement.
- Contrôler l'avancement de la réaction par CCM (CH_2Cl_2 /éther de pétrole : 1/1).
- Poursuivre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de nitroacétophénone.
- Ajouter 20 mL d'eau et chauffer à reflux jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse.

Lavage :

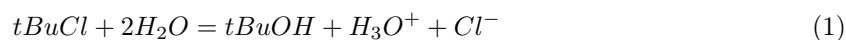
- Transvaser dans une ampoule à décanter. Ajouter 30 mL d'éther diéthylique.
- Décanter et extraire la phase aqueuse avec 3x15 mL d'éther diéthylique.
- Combiner les phases orga et les laver avec une solution saturée de chlorure de sodium.
- Sécher sur sulfate de magnésium anhydre.
- Evaporer à l'évaporateur rotatif.

Caractérisation :

- indice de réfraction
- IR/RMN

3 Manipulation imposée : solvolysse du chlorure de tertiobutyle

Equation de la réaction (SN_1) :



Produits :

- 2-chloro-2-méthylpropane (chlorure de tertiobutyle)
- acétone

Mode opératoire :

- Etalonner le pH-mètre.
- Dans une éprouvette, verser 30 mL d'acétone et compléter à 50 mL avec de l'eau. Placer le tout dans un bécher avec barreau aimanté et l'électrode de verre.
- Lorsque le pH est stable, ajouter avec une seringue 1 mL de 2-chloro-2-méthylpropane.
- Faire une acquisition toutes les 5 secondes pendant une centaine de seconde.

Traitement :

- Tracer sur Regressi (à partir de $pH = f(t)$) $\ln(tBuCl) = \ln(C_0 - 10^{-pH}) = f(t)$ avec $C_0 = 0.18 \text{ mol.L}^{-1}$

Commentaire : Le mélange eau - acétone permet à la fois de faire la mesure de pH et de solubiliser le réactif.